

白洋淀柱状沉积物磷形态及其分布特征研究

董黎明, 刘冠男

(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100048)

摘要:应用淡水沉积物磷形态的标准测试方法(SMT),调查了白洋淀6个典型湖区柱状沉积物中的磷形态分布、垂向及在两种沉积物粒级(砂土和粉砂/粘土)上的变化特征,分析了各形态磷之间的相关性。结果表明,白洋淀各湖区柱状沉积物总磷(TP)的平均含量为 $531\sim 1\,223\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ DW}$,无机磷(IP)是白洋淀沉积物中磷的主要成分,占TP的72%~83%。湖区水体的污染及富营养化程度影响着生物可利用的铁/铝结合态磷(Fe/Al-P)在白洋淀不同湖区沉积物中的分布,从各形态磷含量和百分含量的变化幅度来看,均是Fe/Al-P>有机磷(OP)>钙结合态磷(Ca-P)。在垂向分布和两种粒级沉积物颗粒上,白洋淀沉积物各形态磷都有一定的变化规律,但不同磷形态的变化趋势不同,差异性也不一致。各形态磷相关性分析表明,在平均含量、垂向及粒级分布上,IP和Ca-P之间呈较好相关性,说明稳定的Ca-P是IP的主体;而在平均含量和垂向分布上,TP与IP和Ca-P之间都存在着较好的相关性,说明沉积物中TP的含量主要来自IP中的Ca-P。研究结果对于探讨白洋淀水污染沉积历史及内源磷释放对水体富营养化的贡献具有重要意义。

关键词:柱状沉积物;磷形态;分布;白洋淀

中图分类号:X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)04-0711-09

Phosphorus Forms and Its Distribution Characteristics in Sediment Cores of Baiyangdian Lake

DONG Li-ming, LIU Guan-nan

(School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Distribution and vertical variation of phosphorus(P) forms on sand and silt/clay particles in the sediment cores from six representative sites of Baiyangdian Lake were studied, using the standard measurement and test(SMT) procedure of P forms for the freshwater sediments. Correlation coefficients among sediment P forms were also analyzed. Results showed that the average total P(TP) content in sediment cores varied from $531\sim 1\,223\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ DW}$. The inorganic P (IP) was the major P form in sediment cores and mostly accounted for 72%~83% of TP. The content of bioavailable P bounded to iron and aluminum oxide and hydroxide (Fe/Al-P) was greatly affected by the water quality of the sampling sites. In terms of the variation range of P forms content and percent content, Fe/Al-P>organic P (OP)>P bounded to calcium (Ca-P). The vertical variation of P forms and distribution on sand and silt/clay particles in the sediment cores varied in different sampling sites. IP had significant positive correlation with Ca-P, indicating that the increase of IP content was mainly due to non-available Ca-P. TP had significant positive correlations with IP and Ca-P respectively in space distribution and vertical variation, showing that the increase of TP content in sediment cores was mainly due to Ca-P. The results is useful for researching water pollution history and contribution to water eutrophication from internal sediment P in Baiyangdian Lake.

Keywords: sediment cores; phosphorus forms; distribution; Baiyangdian Lake

磷是湖泊生态系统中不可缺少的营养元素,但过量的磷会导致湖泊的富营养化及生态系统的退化^[1-2]。由于湖泊生态系统各种物化及生物因子的影响,湖泊沉积物既可以作为库(sink)吸收水体中的可溶性磷,也可能作为源(source)向水体中释放可溶性磷^[2-4]。当外源性营养盐输入受到控制后,这种由沉积物的内

源磷释放而导致的水体污染显得更为重要^[5-6]。尤其是浅水湖泊,由于较高的沉积物表面与水体体积比,使得内源沉积物释放对水体磷浓度的潜在影响要远远大于深水水体^[7]。

沉积物中的磷以多种化学形态存在,其释放性及生物可利用性有较大差异,且不是所有形态的磷都可被生物利用并导致水体富营养化^[8]。通常,铁磷被认为是生物可利用的,而钙结合态磷是不可利用的。有机磷则是部分生物可利用,且是最复杂的一种磷形

收稿日期:2010-10-25

作者简介:董黎明(1974—),男,江苏扬州人,博士,讲师,从事水资源及水环境研究。E-mail: donglm@btbu.edu.cn

态,至今不能被完全熟知^[9]。化学提取法目前被广泛应用于沉积物磷形态的分级,其原理都是基于在特定提取剂中磷形态的活性。目前主要是两种类型方法:一种是使用 HCl 和 NaOH 的强提取,另一种是如 EDTA 的螯合提取法^[2,5-6,10]。不论哪一种方法,都是为了提供沉积物中磷形态的信息及其潜在的释放风险。

白洋淀位于华北地区河北省中部(北纬 38°49', 东经 116°04'),是大型浅水富营养化草型湖泊,面积 366 km²,平均水深 2 m。白洋淀由 143 个小型湖泊及 3 700 多条相互连接的水道组成,约有 10 多万人口居住在淀区及周边水村。随着人口及经济的增长、上游水坝及用水量的增加,入淀水量逐年减少,而大量生活、农业及工业废水被排入淀内,导致白洋淀营养盐浓度不断增加。白洋淀是华北地区最大的淡水湖泊,被誉为“华北之肾”,具有重要的生态、经济和社会功能。相比于太湖及长江中下游湖泊在沉积物内源磷形态方面的众多研究^[11-20],目前还鲜见关于白洋淀沉积物磷形态的相关研究及报道。因此,本研究将运用化学提取法对白洋淀典型地区柱状沉积物进行磷的分级提取,探讨白洋淀沉积物内源磷的空间及垂向分布

特征,揭示可能存在的磷释放风险,为华北地区天然湖泊内源治理及富营养化防治提供服务。

1 材料与方法

1.1 样品采集及处理

2008 年 9 月选择了白洋淀中 6 个采样点进行柱状沉积物样品采集(图 1)。其中,端村(S1)位于白洋淀中最大的淀泊“白洋淀”(总白洋淀以此淀命名);采蒲台(S2)位于白洋淀东南后塘的大片水域;圈头(S3)位于白洋淀中部的池鱼淀;烧车淀(S4)位于白洋淀北部的自然保护核心区烧车淀内;王家寨(S5)是上游府河污水入淀后,往东南流动时的主流水域;枣林庄(S6)位于白洋淀外排水口附近。首先采集水面以下 5 cm 水样冷藏保存带回实验室,一部分水样用过硫酸盐消解法测定总磷(TP);另一部分水样过 0.45 μm 醋酸纤维滤膜后,用抗坏血酸法测定活性磷(PO₄³⁻)。以上数据均采用 DR/2400 便携实验室(HACH、USA)测定,并在采样后 24 h 内测完。采集水样的同时,使用便携式电极(sensION 156, Hach, USA)现场测定水体水温、pH 和溶解氧,使用便携式浊度计测定水体浊

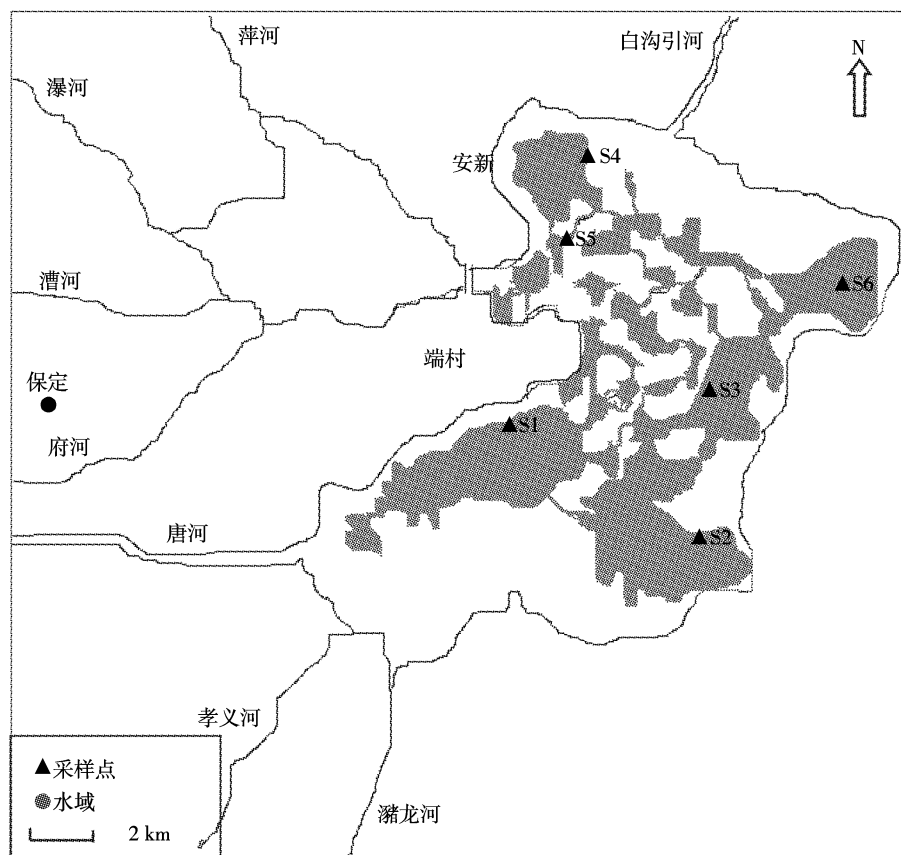


图 1 白洋淀采样点分布

Figure 1 Map of sampling sites in Baiyangdian Lake

度(2100P, Hach, USA), 使用超声测深仪测定采样处水深, 并记录 GPS 坐标。使用自制手动旋转式柱状沉积物采样器(ZL200810126080.X)采集长度为 18~20 cm 柱状沉积物, 现场分割为 2~3 cm 间隔的分样, 分别装入洁净的密封袋, 带回实验室风干后剔除植物及生物残体后研磨, 先过 2 000 μm 筛后, 再将样品过 63 μm 不锈钢筛, 分为砂土 (sand fraction, 63~2 000 μm) 与粉砂/粘土 (silt/clay fraction, <63 μm), 密封冷冻保存。

1.2 磷的形态分离步骤

沉积物中磷形态分析采用 Ruban 等在欧洲标准测试委员会框架下发展的 SMT 分离方法^[9-10]。主要步骤为: 称取 200 mg 沉积物样品, 加入 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 20 mL, 振荡 16 h 后离心; 取 10 mL 上清液加入 3.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 4 mL, 静置 16 h 后离心, 将上清液过 0.45 μm 滤膜, 钼酸铵分光光度法测定溶解态活性磷 (SRP), 得到铁、铝结合态磷 (Fe/Al-P); 提取后的残渣用 12 mL NaCl 洗涤 2 次后, 加入 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 20 mL, 振荡 16 h 后离心分离, 上清液过 0.45 μm 滤膜后测定 SRP, 得到钙结合态磷 (Ca-P); 称取 200 mg 沉积物样品, 加入 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 20 mL, 振荡 16 h 后离心, 上清液过 0.45 μm 滤膜后测定 SRP, 得无机磷 (IP); 残渣用 12 mL 去离子水洗涤 2 次, 冷冻干燥, 接着超声浴 30 s, 在 450 $^{\circ}\text{C}$ 灰化 3 h, 加入 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 20 mL, 振荡 16 h 后离心, 上清液过 0.45 μm 滤膜后测定 SRP, 得到有机磷 (OP); 称取 200 mg 沉积物样品, 在 450 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下灰化 3 h, 冷却后加入 3.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 20 mL, 振荡 16 h 后离心, 上清液过 0.45 μm 滤膜后测定 SRP, 得到总磷 (TP)。

1.3 数据处理

实验数据的统计计算均采用 SPSS 统计软件包 (SPSS 公司, 版本 13.0) 进行, 各种磷形态的相关性分析则采用 Pearson 相关系数的双尾检验进行。

2 结果与分析

2.1 采样点水环境特征

白洋淀为草型富营养化湖泊, 淀内水体遍布沉水植物和挺水植物, 水边则被芦苇围绕, 6 个采样点水环境特征如表 1。S1 和 S5 样点受人为干扰影响较重, 在浊度、总磷和活性磷水质指标上都较差, 水体遍布沉水植物, 每年春季 4—5 月都会有水华爆发。S2 和 S3 样点受人为干扰相对较小, 水体较为洁净, S2 样点水体菖蒲和荷花较为茂盛。S4 样点为自然保护核心

表 1 白洋淀采样点水环境特征

Table 1 Water characteristics of the six sampling sites in

Baiyangdian Lake

采样点	S1	S2	S3	S4	S5	S6
水深/m	2	3	4	2	2	3
水温/ $^{\circ}\text{C}$	19.3	18.9	17.9	19.0	19.3	18.0
pH	8.05	8.10	8.30	8.05	8.13	8.31
DO/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.89	9.08	8.94	8.75	9.20	9.97
浊度/NTU	9.4	2.7	5.5	2.9	8.4	1.7
总磷/ $\mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$	210	81	114	64	149	70
活性磷/ $\mu\text{gP}\cdot\text{L}^{-1}$	120	30	50	40	80	50

区, 受污染较小, 水生植物以荷花、芦苇为主; S6 样点为白洋淀出水口附近, 周边几乎没有什么污染, 水生植物主要为芦苇, 这两个样点整体水质最好。

2.2 沉积物磷形态空间分布特征

白洋淀 6 个采样点的柱状沉积物磷形态含量及相对百分比见图 2、图 3。不同湖区柱状沉积物中 TP 平均含量为 531~1 223 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, 分布顺序为 S1>S5>S2>S3>S4>S6。IP 平均含量为 305~886 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, 除 S2 的沉积物 IP 含量为 TP 的 42% 外, 其他 5 个采样点的 IP 含量均是沉积物中磷的主要成分, 占 TP 含量的 72%~83%。OP 含量为 98~417 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, 占总磷含量的 17%~58%。Ca-P 是 IP 的主要成分, 其含量为 230~655 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, 占 IP 含量的 74%~93%; 除 S2 外, 其他采样点的 Ca-P 含量也是沉积物磷的主要成分, 占 TP 含量的 53%~77%。Fe/Al-P 为 29~230 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, 仅占 IP 含量的 7%~26%, 占 TP 含量的 5%~18%。

沉积物中磷的 3 种形态 (Fe/Al-P, Ca-P 和 OP) 在不同湖区的分布有差异。在处于富营养化的 S1 及 S5 湖区, Fe/Al-P 的含量达到 230 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW 和 116 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW, 是处于自然保护核心区 S4 (33 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW) 及人为干扰较少的 S6 (29 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW) 湖区的 3~7 倍, 也是处于相对洁净的 S2 (74 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW) 和 S3 (69 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW) 湖区的 1.5~3 倍。Ca-P 的含量在 S1 (655 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW) 略高, 而在 S2 (230 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW) 略低, 其他湖区则都在 382~480 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW 之间, 分布差异不大。OP 的空间分布差异性较大, S2 (417 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW) 和 S1 (337 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW) 要远大于其他湖区的 OP 含量 (98~187 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW)。

2.3 沉积物磷形态垂向分布特征

沉积物中磷的 3 种形态 (Fe/Al-P, Ca-P 和 OP) 在不同湖区的垂向分布见图 4。从 3 种磷形态的总量来

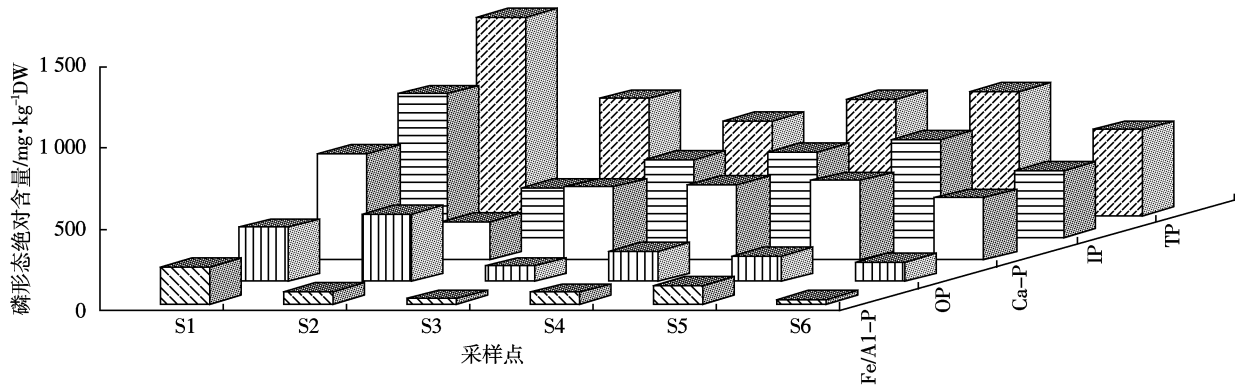


图2 白洋淀沉积物磷形态的空间分布

Figure 2 Spatial distribution of phosphorus forms in sediments of Baiyangdian Lake

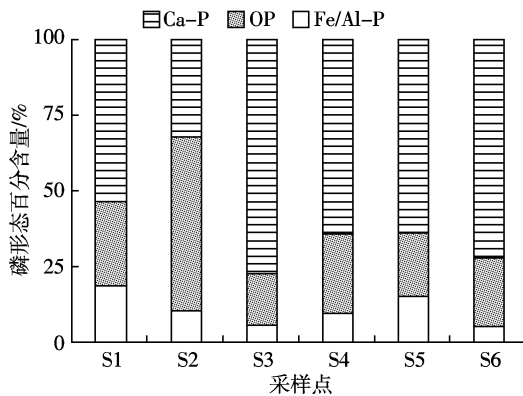


图3 白洋淀沉积物磷形态相对百分含量

Figure 3 Percentage content of phosphorus forms in sediments of Baiyangdian Lake

看,不同湖区的柱状沉积物在垂向分布的变化上不一致。S1 呈现先增大后降低的趋势,在 7~9 cm 处达到最大值 ($1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$),而在 15~18 cm 处仅为 $895 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$;S3 和 S5 则呈现逐渐增大的趋势,最大值和最小值之间相差分别为 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$ 和 $92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$;S2 和 S6 呈逐渐降低趋势,最大值和最小值之间相差分别为 $86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$ 和 $160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$;S4 则先降低后增大,最大值和最小值之间相差 $110 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$ 。

在 Fe/Al-P 的垂向分布上,S1 呈现先增大后降低的趋势,在 5~7 cm 处达到最大值($312 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$),而在 15~8 cm 处仅为 $144 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$;S5 则呈现逐渐增大的趋势,从 $87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$ 到 $151 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$;其他样点湖区的 Fe/Al-P 的垂向分布及变化差异不是很大,S2 和 S4 在 $60 \sim 90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$ 之间,S3 和 S6 则介于 $23 \sim 47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$ 。

在 Ca-P 的垂向分布上,S1 与 S5 ($473 \sim 519 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$) 呈现先增大后降低的趋势,S1 在 7~9 cm 处

达到最大值($856 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$),而在 15~18 cm 处仅为 $538 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$;其他样点湖区的 Ca-P 垂向分布及变化差异基本呈逐渐增大趋势,S3 ($385 \sim 535 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$)、S2 ($192 \sim 263 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$) 和 S4 ($418 \sim 494 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$) 先降低后增大,S6 先增大后降低再增大 ($344 \sim 437 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$)。

在 OP 的垂向分布上,S1 ($212 \sim 428 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$)、S2 ($390 \sim 431 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$)、S5 ($140 \sim 176 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$) 和 S6 ($92 \sim 172 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$) 都呈先增大后降低趋势,分别在 5~7 cm、7~9 cm、5~7 cm 和 3~5 cm 达到最大值;S4 ($164 \sim 207 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$) 基本呈降低趋势,S3 则先降低后增大 ($65 \sim 134 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$)。

在沉积物中 3 种磷形态的相对百分含量上,Ca-P 相对于沉积物中 TP 含量,在垂向分布上基本呈现逐渐增大的趋势;Fe/Al-P 在 5 个样点湖区垂向分布基本呈逐渐降低趋势(除 S5 逐渐增大外);OP 在 S1、S3、S4 和 S6 呈逐渐降低趋势,而在 S2 和 S5 都呈先增大后降低的趋势。

2.4 不同颗粒沉积物磷形态分布特征

白洋淀 6 个不同湖区的柱状沉积物两种粒径分级的磷形态平均含量及相对百分含量见图 5、图 6。从 3 种磷形态的总量来看,S1、S4 和 S6 的砂土($63 \sim 2000 \mu\text{m}$)中 TP 含量要大于粉砂/粘土($<63 \mu\text{m}$),而 S2、S3 和 S5 则相反。从 3 种磷形态的分布来看,Ca-P 在 S1、S2 和 S6 柱状沉积物砂土中的含量要大于粉砂/粘土中的含量,其他 3 个样点湖区则相反;Fe/Al-P 在 S1、S4 和 S6 砂土中的含量要大于粉砂/粘土中的含量,S2 和 S3 则基本相当,S5 砂土中含量略小于粉砂/粘土中的含量;OP 在 S1、S4 和 S6 砂土中的含量要大于粉砂/粘土中的含量,其余则相反。

从相对百分含量来看,Ca-P 在 TP 中相对百分含

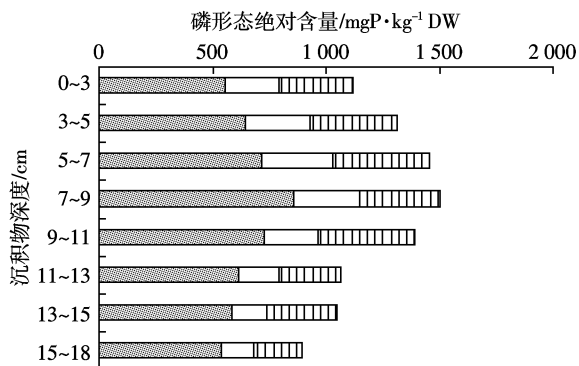
量除 S1 和 S2 外,其他湖区粉砂/粘土的 Ca-P 相对百分比均大于砂土;Fe/Al-P 则是除 S1 外,其他 5 个湖区砂土的 Fe/Al-P 相对百分比均大于粉砂/粘土;OP 则是除 S2 外,其他 5 个湖区砂土的 OP 相对百分比均大于粉砂/粘土。

3 讨论

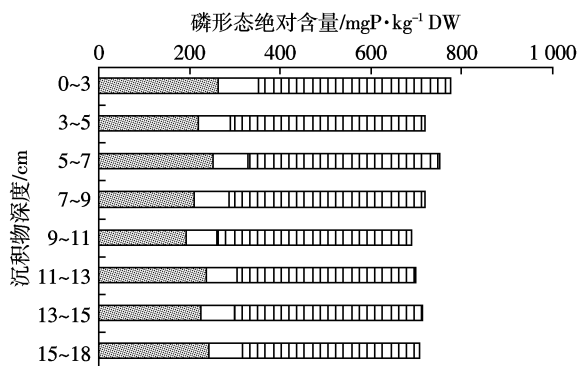
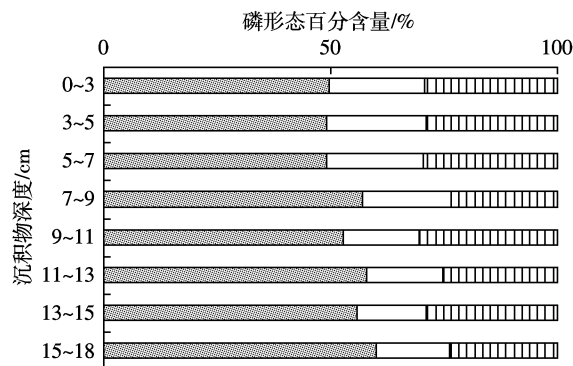
3.1 铁铝结合态磷(Fe/Al-P)

Fe/Al-P 主要是指通过物理和化学作用吸附在铁、铝氧化物和氢氧化物胶体表面上的磷,是沉积物中主要活性磷组分,对沉积物-水界面磷的循环起到主要作用^[10]。Fe/Al-P 在白洋淀不同湖区的分布差异可能与湖区的污染及富营养化程度有关。在受到人为

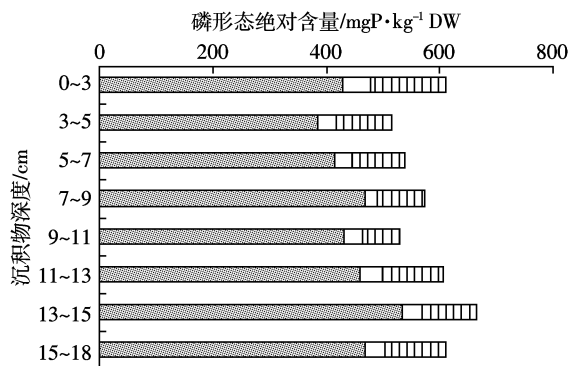
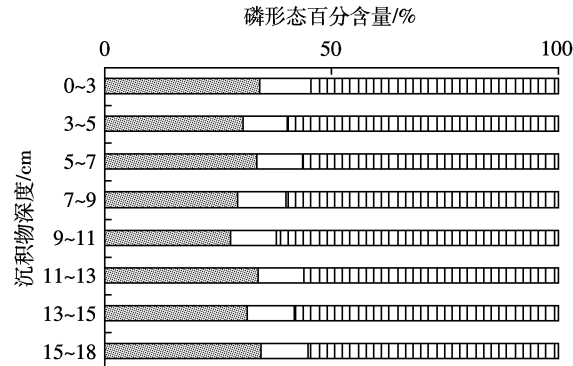
污染较重的 S1 及 S5,其含量(分别为 $230 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$ 和 $116 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$)及 TP 相对百分含量(18%和 15%)明显高于其他湖区。S1 处于最大的以此命名的白洋淀内,周围密布村庄,附近端村镇的生活污水几乎都流入该淀泊,水体中除部分航道及浅滩外几乎都被圈养鱼;而 S5 处于上游府河入淀的消减控制点位,其中府河承接上游保定市及沿途乡镇的大量生活污水。这两点的水体污染及富营养化都较为严重。而 S2 和 S3 离集中污染源较远,主要受到淀内水村生活污水排放及养鱼的影响,且水深一般都在 2 m 以上,属于白洋淀深水区,水体相对较洁净,其 Fe/Al-P 含量及相对百分含量都较低。处于自然保护核心区的 S4 及位于白洋淀出水口的 S6,由于人为干扰主要来自



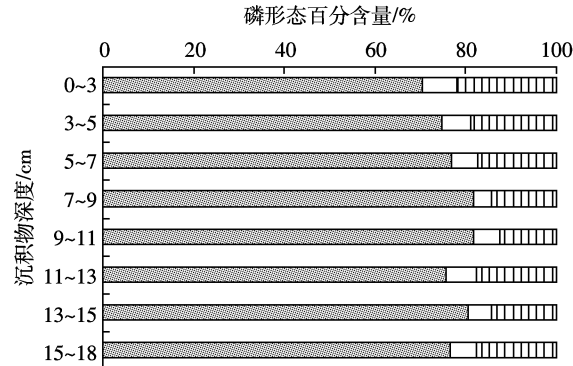
S1



S2



S3



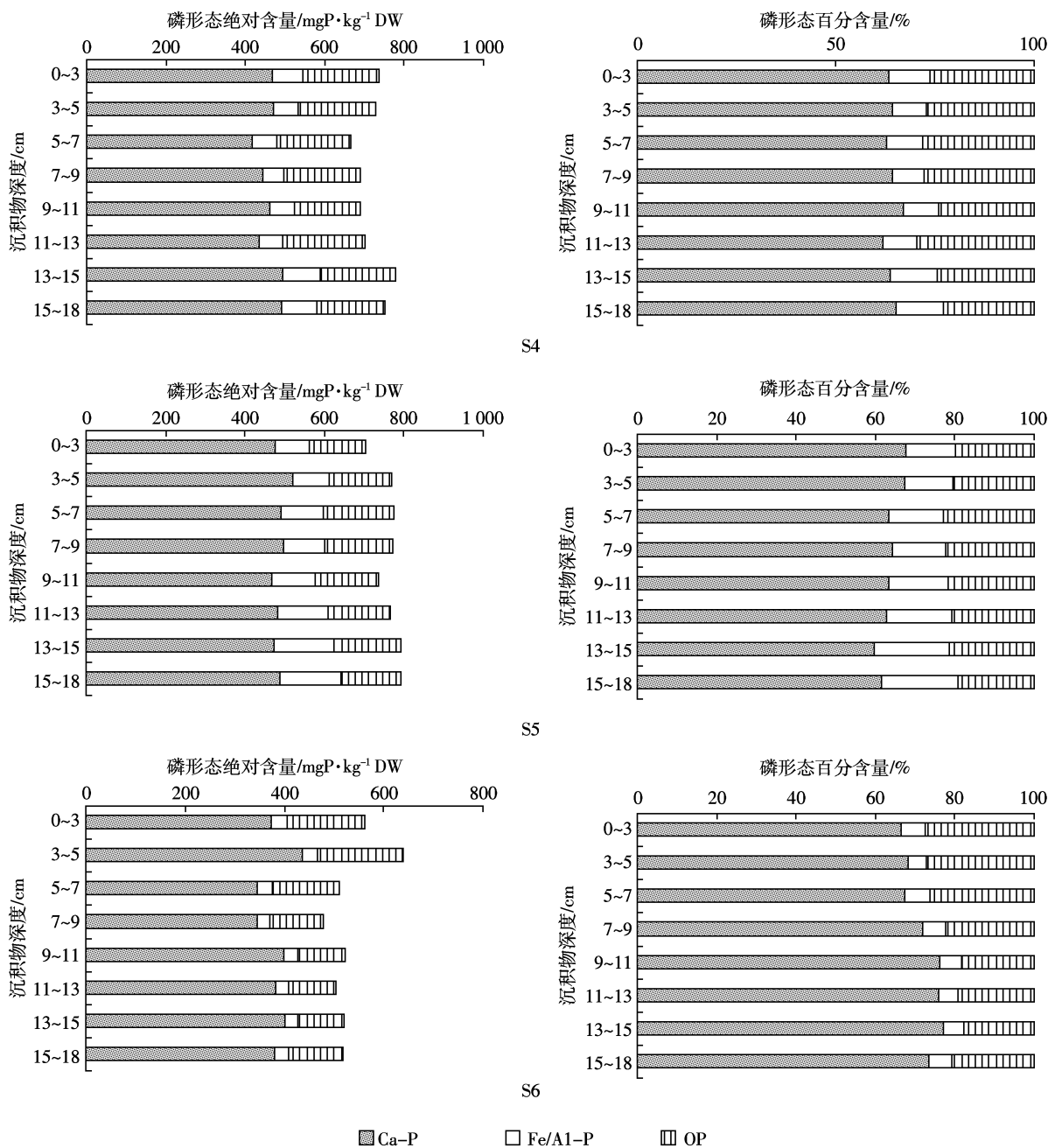


图 4 白洋淀沉积物磷形态垂向分布及相对百分含量

Figure 4 Phosphorus forms profile distribution and percentage content of phosphorus in sediments of Baiyangdian Lake

旅游和过往船只,其水体也最为洁净,Fe/Al-P 含量及相对百分含量都非常低。

相比于研究较多的太湖,白洋淀的 Fe/Al-P 无论在平均含量还是在沉积物 TP 或 IP 的相对百分含量上都较低。如太湖不同富营养化湖区沉积物 Fe/Al-P 总体含量都在 151.7 mg·kg⁻¹ DW 以上,其在 TP 中相对百分含量也都大于 23%,基本都是 IP 的主要成分^[20]。这可能因为白洋淀是浅水草型湖泊,大部分湖区根生植物茂盛,水草丰茂。由于水生植物的生长对水体和

沉积物中磷的需求很大,使得沉积物中有效磷被植物大量吸收,导致沉积物中的 Fe/Al-P 含量都偏低,说明水草对沉积物磷的活性有很好的控制作用。在水草茂盛的湖区,即使有大的风浪,也很难引起沉积物中磷的爆发性释放。

不同湖区沉积物中 Fe/Al-P 含量的垂向分布呈现不同规律,受污染较重的 S1 和 S5 的垂向分布及变化差异较大,而其他相对洁净的湖区则差异不大。尽管有文献报道 Fe/Al-P 含量在垂直剖面上表现出下

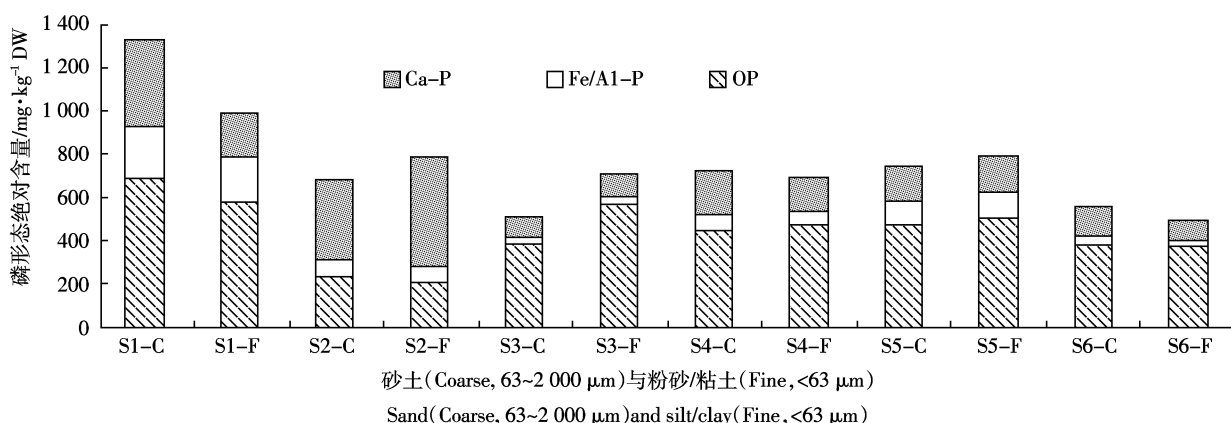


图5 白洋淀不同颗粒沉积物中磷形态分布

Figure 5 Phosphorus forms distribution in different grain size sediments of Baiyangdian Lake

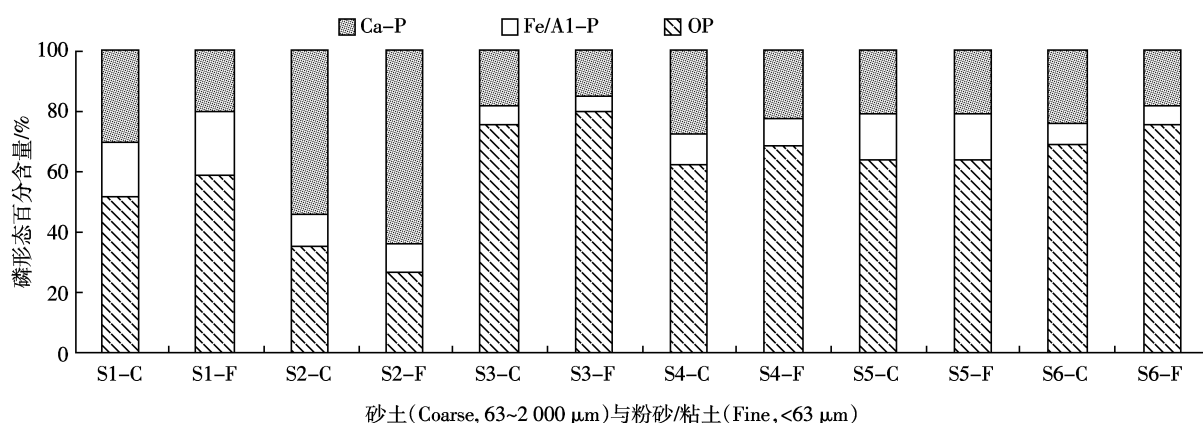


图6 白洋淀不同颗粒沉积物中磷形态相对百分含量

Figure 6 Percentage content of phosphorus in different grain size sediments of Baiyangdian Lake

降的趋势^[20],是由于铁的氧化物和氢氧化物与磷的结合能力逐渐降低,以及沉积物还原能力大大增强,但沉积环境及历史沉积仍然对 Fe/Al-P 的垂向分布有重要影响。Fe/Al-P 含量在不同颗粒中分布也无明显规律,但有 5 个样点湖区砂土的 Fe/Al-P 占 TP 相对百分比均大于粉砂/粘土。

3.2 钙结合态磷(Ca-P)

Ca-P 是沉积物中较惰性的磷组分,通常被认为是生物难利用性磷^[9]。但在微生物矿化而导致 pH 降低引起碳酸钙溶解时,那些新近生成的 Ca-P 易溶解而被生物所利用^[21]。由于形成自生磷灰石必须具备很高的磷酸盐浓度,促使磷灰石晶核形成和晶体沉淀。因此,在人为磷输入量较高的湖区,沉积物中的 Ca-P 含量应该较高。

Ca-P 在白洋淀不同湖区的差异依然存在,较高的含量可能与湖区人为磷输入相关。在 S1 湖区,由于人为含磷污染物直接输入水体,导致 Ca-P 含量($655 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$)也较高;而在 S5,水体污染主要来自上

游府河污染,府河水体中磷经过沿途水体沉积物吸附及水生植物的吸收已经大大降低,因此其 HCl-P 含量($487 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ DW}$)只是略高于其他湖区。但 Kaiserli (2002)发现在不同富营养化湖泊沉积物中,Ca-P 占 TP 相对百分比 59%~74%,其与富营养化水体的关系并不密切,这也说明了 Ca-P 的相对释放惰性。

与太湖相比,白洋淀的 Ca-P 无论在平均含量还是在沉积物 TP 或 IP 的相对百分含量上都高。如太湖沉积物 Ca-P 总体含量都在 $200 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其在 TP 中相对百分含量也都介于 17%~35%之间,基本都不是 IP 的主要成分^[20]。这主要是因为处于华北地区的白洋淀水体及沉积物中钙含量很高,且钙含量要远远大于铁含量,这与长江中下游的太湖截然不同,必然导致 Ca-P 含量及相对百分比都大于 Fe/Al-P。

Ca-P 含量在不同样点湖区沉积物垂向分布的变化差异较大,受人为污染较重的 S1 和 S5 都呈先增大后降低的趋势,在 7~9 cm 处达到最大值。而其他样点湖区则基本呈逐渐增大趋势。但 Ca-P 相对于沉积物

中 TP 含量,在垂向分布上基本呈现逐渐增大的趋势,这可能是由于受到不同时期人为输入磷量差别导致 Ca-P 量的变化,以及 Ca-P 沉积的影响。Ca-P 含量在不同颗粒中分布无明显规律,但有 4 个样点湖区粉砂/粘土中 Ca-P 的相对百分比均大于砂土。

3.3 有机磷(OP)

OP 是部分活性的磷形态,与人类活动有关,主要来源于农业面源^[9]。在瑞典 Erken 湖沉积物形态研究中,Rydin 发现大约 50% 的 OP 可以被降解成为生物可利用的磷形态,同时发现厌氧条件有助于这种磷形态的转换^[22]。OP 含量在白洋淀不同湖区沉积物中分布有差异,含量较高的 S1 其沉积物中 OP 可能来源于人为污染排放及养鱼饲料的投放沉积,而 S2 样点湖区的高 OP 值及相对百分含量可能来源于样品中存在的植物残体等有机质。与太湖(188~345 mg·kg⁻¹ DW)的 OP 含量及占 TP(20%~43%)的百分比相比,白洋淀基本与其相当(分别为 98~417 mg·kg⁻¹ DW,17%~58%)。

OP 含量的垂向变化在白洋淀的 S1、S2、S5 和 S6 4 个湖区呈现先增大后降低趋势,在 3~9 cm 达到最大值;而占 TP 的百分含量基本呈降低趋势,OP 的这种垂向变化规律可能与沉积环境及微生物作用有关。OP 含量在不同颗粒中分布无明显规律,但 5 个样点湖区砂土的 OP 相对百分比均大于粉砂/粘土,这可能是由于 OP 更多是以与砂土粘结的方式存在。

3.4 总磷(TP)和无机磷(IP)

TP 在白洋淀不同湖区的分布差异与 Fe/Al-P 一致,其原因也主要与湖区的污染及富营养化程度有关。S1 由于受到的污染最为严重,其 TP 含量也要明显高于其他样点湖区。TP 在不同湖区柱状沉积物的垂向分布变化上并不一致,这可能是由于沉积环境的差异以及历史污染所致。两种沉积物颗粒的 TP 含量在不同样点湖区的差异也说明粒径差别对沉积物磷含量的影响较小。IP 与 Ca-P 的分布差异基本一致,这主要是由于白洋淀大多湖区 Ca-P 是 IP 的主体,IP 的分布差异主要是由于 Ca-P 的空间及垂向分布差异造成的。与太湖相比,白洋淀的 TP 含量与其基本相当,IP 也都是 TP 的主体,只是构成 IP 的主体存在差异。

3.5 各种磷形态的相关性分析

分析沉积物中各形态磷之间的关系,有利于认识磷形态分布特征,从而可以更好地为湖泊治理及管理服务^[13]。运用 Pearson(2-tailed)对 6 个样点湖区的柱状沉积物各种磷形态平均含量进行相关性分析得出,湖泊柱状沉积物中 TP 平均含量与 Ca-P 的相

关性最好($P<0.01$, $R=0.988$),达到极显著水平,这与长江中下游湖泊沉积物 TP 和 Fe/Al-P 的较好相关性存在很大差别^[13]。TP 与 IP 含量也有较好的相关性($P<0.05$, $R=0.854$),达到了显著水平,但与 OP 和 Fe/Al-P 的相关性相对较差,表明沉积物中 TP 含量的增加,主要来自 Ca-P,其次是 OP 和 Fe/Al-P。在各形态磷中,OP 与 IP 呈较好的正相关关系($P<0.01$, $R=0.966$),达到了极显著水平。OP 与 Ca-P 一般相关,而与 Fe/Al-P 相关性较差,表明 OP 含量对 IP 的含量有影响。而 IP 与 Ca-P 的相关性较好($P<0.05$, $R=0.875$),达到了显著水平,表明沉积物中 IP 含量的增加,主要来自 Ca-P。而 Ca-P 与 Fe/Al-P 的相关性很小,表明两者的含量相对独立,可能是因为二者来源不同所致。

对 6 个样点湖区各种磷形态含量垂向分布的相关性分析可以看出,Ca-P 在除 S5 外的 5 个样点湖区与 IP 的垂向分布上都呈极显著相关($P<0.01$),与 TP 也呈极显著相关($P<0.01$)或显著相关($P<0.05$),而与 Fe/Al-P 在 S1 和 S4 呈显著相关,与 OP 相关性很小。Fe/Al-P 在 S1、S2、S4 和 S5 与 IP 及 TP 呈显著或极显著相关,在 S1、S3 和 S6 与 OP 显著相关。OP 仅在 S1 和 S6 与 IP、TP 显著相关。IP 则在所有样点湖区垂向分布上与 TP 极显著相关。说明 TP 在白洋淀沉积物垂向分布的变化主要来自 IP,而 IP 的变化则主要来自 Ca-P。

对白洋淀柱状沉积物两种粒径的各种磷形态平均含量进行相关性分析得出,在砂土粒级中,TP 与 IP 和 Fe/Al-P 极显著相关,与 Ca-P 显著相关。IP 与 Ca-P 和 Fe/Al-P 都极显著相关;Ca-P 和 Fe/Al-P 显著相关。在粉砂/粘土粒级中,TP 仅与 Fe/Al-P 显著相关,IP 与 Ca-P 极显著相关。

4 结论

通过对白洋淀 6 个湖区柱状沉积物样品的分析,可以得出如下结论:

(1)白洋淀各湖区沉积物 TP 和磷形态表现为空间差异性较大。TP 的平均含量为 531~1 223 mg·kg⁻¹ DW。IP 基本是各湖区沉积物中磷的主要成分,大多占总磷的 72%~83%。从各形态磷含量和百分含量的变化范围来看,均是 Fe/Al-P>OP>Ca-P。

(2)在垂向分布和两种粒级沉积物颗粒上,各形态磷都有一定的变化规律,但不同磷形态的变化趋势不同,差异性也不一致。

(3)无论是平均含量、垂向分布还是粒级分布上,

IP 和 Ca-P 都呈较好相关性,说明 Ca-P 是 IP 的主体。而在平均含量和垂向分布上,TP 与 IP 和 Ca-P 之间都存在着较好的相关性,说明沉积物中 TP 的含量主要是 IP 中的 Ca-P,其次是 OP 和 Fe/Al-P。

(4)白洋淀是华北地区典型浅水湖泊,与太湖等长江中下游湖泊在沉积物各种磷形态含量及分布上存在较大差异。因此,对白洋淀沉积物更加深入与全面的研究,将促进整个华北地区日渐萎缩和富营养化的淡水湖泊水资源管理和保护。

参考文献:

- [1] Pant H K, Reddy K R. Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30: 1474-1480.
- [2] Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia*, 2003, 506: 135-145.
- [3] Kim L H, Choi E, Stenstrom M K. Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(1): 53-61.
- [4] Richardson C J. Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands[J]. *Science*, 1985, 228(4706): 1424-1427.
- [5] Ribeiro D C, Martins G, Nogueira R, et al. Phosphorus fractionation in volcanic lake sediments (Azores - Portugal)[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(7): 1256-1263.
- [6] Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. Phosphorus fractionation in lake sediments: Lakes Volvi and Koronia, N. Greece[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1147-1155.
- [7] Søndergaard M, Jensen P J, Jeppesen E. Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes[J]. *Scientific World Journal*, 2001, 1: 427-442.
- [8] WAN Guo-ping, LIU Jing-Shuang, WANG Jin-da, et al. Soil phosphorus forms and their variations in depressional and riparian freshwater wetlands (Sanjiang Plain, Northeast China)[J]. *Geoderma*, 2006, 132(1-2): 59-74.
- [9] Ruban V, Brigault S, Demare D, et al. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1: 51-56.
- [10] Ruban V, Lopez-sanchez J F, Papdo P, et al. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments: A synthesis of recent works[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370: 224-228.
- [11] 黄清辉, 王东红, 王春霞, 等. 太湖梅梁湾和五里湖沉积物磷形态的垂向变化[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(2): 147-150.
HUANG Qing-hui, WANG Dong-hong, WANG Chun-xia, et al. Vertical variation of the phosphorus form in the sediments of Meiliang Bay and Wuli Lake of Taihu [J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(2): 147-150.
- [12] 金相灿, 孟凡德, 姜 霞, 等. 太湖东北部沉积物理化特征及磷赋存形态研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2006, 15(3): 388-394.
JIN Xiang-can, MENG Fan-de, JIANG Xia, et al. Physical-chemical characteristics and form of phosphorus speciations in the sediments of northeast lake Taihu [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2006, 15(3): 388-394.
- [13] 金相灿, 庞 燕, 王圣瑞, 等. 长江中下游浅水湖沉积物磷形态及其分布特征研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1): 279-285.
JIN Xiang-can, PANG Yan, WANG Sheng-rui, et al. Phosphorus forms and its distribution character in sediment of shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1): 279-285.
- [14] 李 江, 金相灿, 姜 霞, 等. 太湖不同营养水平湖区沉积物理化性质和磷的垂向变化[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(4): 64-69.
LI Jiang, JIN Xiang-can, JIANG Xia, et al. Vertical changes of physio-chemical characteristics and phosphorus concentrations of sediments from different trophic regions of Taihu Lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(4): 64-69.
- [15] LI Jun, LIU Cong-qiang, WANG Shi-lu, et al. Vertical variation of phosphorus forms in surface sediments from Wuli Bay, Taihu Lake, China[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2006, 25(3): 279-284.
- [16] 李 军, 刘丛强, 王仕禄, 等. 太湖五里湖表层沉积物中不同形态磷的分布特征[J]. *矿物学报*, 2004, 24(4): 405-410.
LI Jun, LIU Cong-qiang, WANG Shi-lu, et al. Distribution characteristics of different forms of phosphorus in surficial sediments from Wuli, Taihu Lake, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2004, 24(4): 405-410.
- [17] 张 路, 范成新, 池俏俏, 等. 太湖及其主要入湖河流沉积磷形态分布研究[J]. *地球化学*, 2004, 33(4): 423-432.
ZHANG Lu, FAN Cheng-xin, CHI Qiao-qiao, et al. Phosphorus species distribution of sediments in Lake Taihu and its main inflow rivers [J]. *Geochimica*, 2004, 33(4): 423-432.
- [18] 张 路, 范成新, 王建军, 等. 长江中下游湖泊沉积物氮磷形态与释放风险关系[J]. *湖泊科学*, 2008, 20(3): 263-270.
ZHANG Lu, FAN Cheng-xin, WANG Jian-jun, et al. Nitrogen and phosphorus forms and release risks of lake sediments from the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. *Journal of Lake Science*, 2008, 20(3): 263-270.
- [19] 张润宇, 吴丰昌, 陈敬安. 连续提取和液体磷核磁共振表征太湖梅梁湾沉积物中磷的剖面分布[J]. *生态科学*, 2008, 27(5): 384-388.
ZHANG Run-yu, WU Feng-chang, CHEN Jing-an. Phosphorus speciation in sediment profile of Meiliang Bay, Taihu Lake by sequential fractionation and solution phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Ecological Science*, 2008, 27(5): 384-388.
- [20] 章婷曦, 王晓蓉, 金相灿. 太湖不同营养水平湖区沉积物中磷形态的分布特征[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(4): 1207-1213.
ZHANG Ting-xi, WANG Xiao-rong, JIN Xiang-can. Distribution of phosphorus fractions in the sediments from different regions of Lake Taihu[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4): 1207-1213.
- [21] Gomez E, Durillon C, Rofes G, et al. Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂ and loading influence[J]. *Water Research*, 1999, 33(10): 2437-2447.
- [22] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment[J]. *Water Research*, 2000, 34(7): 2037-2042.